

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-235330

(43)Date of publication of application : 05.09.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/04

H01M 4/58

H01M 4/96

(21)Application number : 06-026536

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 24.02.1994

(72)Inventor : MIURA YASUO

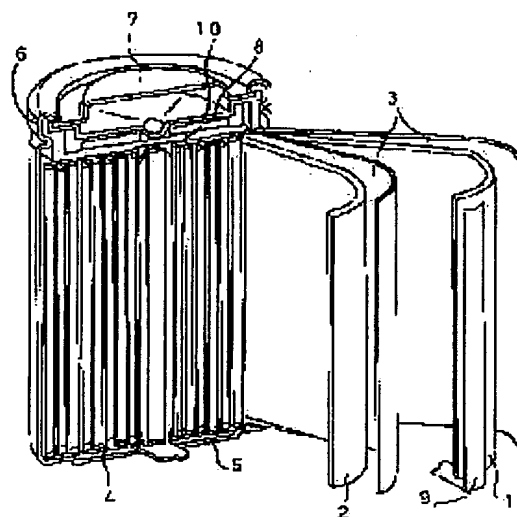
(54) MANUFACTURE OF NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a secondary battery with nonaqueous electrolyte in which the positive electrolyte active material is used with good effectiveness and which exerts a battery capacity to well suit the used amount of the positive electrode active material.

CONSTITUTION: A negative electrode 1 is fabricated using a negative electrode active material which is a carbonic substance capable of doping and dedoping with lithium, while a positive electrode 2 is made with a positive electrode active material which is a composite oxide of lithium transition metal. These electrodes 1, 2 are put in battery set to accomplish the intended battery, wherein the negative electrode is previously doped with lithium in an amount corresponding to irreversible

capacity prior to the battery set. This permits the negative electrode of the resultant battery to contain lithium in the amount corresponding to the irreversible capacity already at the time of completion, so that the lithium doped in the charging process is not apparently consumed for setting off the irreversible capacity.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-235330

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40		Z		
4/04		A		
4/58				
4/96		H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-26536

(22) 出願日 平成6年(1994)2月24日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 三浦 康雄

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

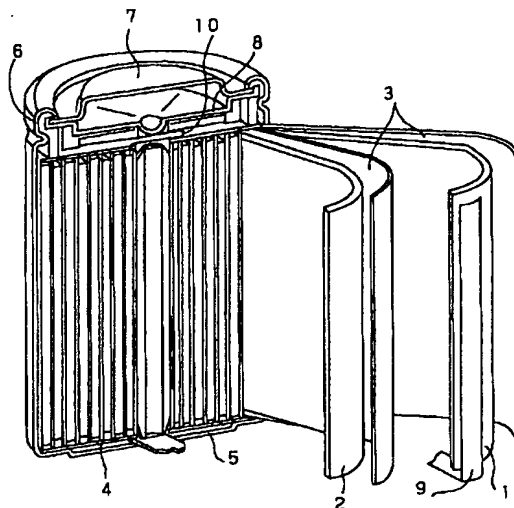
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 リチウムのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料を負極活物質として負極1を作製し、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として正極2を作製し、これら負極1、正極2を電池組して電池を製造するに際して、電池組する前に予め負極に不可逆容量相当分のリチウムをドーブしておく。

【効果】 完成した電池において、既に負極が不可逆容量相当分のリチウムを有しているので、さらに充電過程でドーブされたリチウムが不可逆容量を埋めるのに消費されることが見かけ上ない。したがって、正極活物質の効率良く利用され、正極活物質の使用量に見合った電池容量を発揮する非水電解液二次電池が製造できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料を負極活物質として負極を作製し、一方、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として正極を作製した後、

これら負極、正極を、セパレータを介して対向させ、この状態で電池缶に収納し、該電池缶内に電解液を注入して電池を組み立てるに際し、

電池を組み立てる前に予め、負極の炭素材料に、ドーブしても脱ドーブされない不可逆容量相当分のリチウムをドーブしておくことを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウムのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料を負極活物質として用いる非水電解液二次電池の製造方法に関し、特に正極活物質の利用効率の改善に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器に使用される二次電池に対しても高エネルギー密度であることが要求されるようになっている。

【0003】 従来、これら電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等の水溶液系電池が用いられているが、これら電池は放電電位が低く、高いエネルギー密度を得るには不十分である。

【0004】 そこで、最近、リチウムやリチウム合金もしくは炭素材料のようなリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な物質を負極活物質として用い、またリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム複合酸化物を正極活物質として使用する非水電解液二次電池の研究・開発が行われている。この非水電解液二次電池は電池電圧が高*

*く、高いエネルギー密度を有し、自己放電も少なく、かつサイクル特性に優れている。

【0005】 このような非水電解液二次電池を製造するには、まず負極、正極を次のようにして作製する。すなわち、負極は、粉末状の負極活物質、例えば炭素材料粉末をバインダーとともに溶媒に分散させて負極合剤塗料を調製し、これを負極集電体に塗布することで作製する。そして、正極は、やはり粉末状のリチウム遷移金属複合酸化物を導電剤、バインダーとともに溶剤に分散させて正極合剤塗料を調製し、これを正極集電体に塗布することで作製する。このようにして作製された負極、正極を電池組する。

【0006】 電池を組み立てるには、この負極、正極をセパレータを介して対向させ、この状態で電池缶に収納する。そして、上記電池缶内に電解液を注入し、電池蓋で密閉することで電池が完成する。

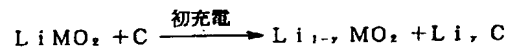
【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、通常、充電によって炭素材料にドーブされたリチウムは、放電によって全てを脱ドーブさせることはできない。初充電によってドーブされたリチウム量を Q_T 、この後の放電によって脱ドーブされるリチウム量を Q_R とすると、 $Q_T - Q_R = Q_i$ で算出される Q_i が放電後にも不可逆容量として炭素材料中に残存してしまう。

【0008】 例えば、負極活物質として炭素材料Cを、正極活物質として $LiMO_2$ （但し、Mは遷移金属である）を用いた場合の電池反応を化1、化2に示す。

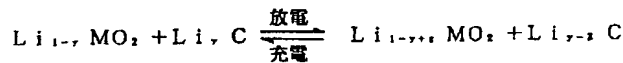
【0009】

【化1】



【0010】

【化2】



【0011】 まず、初充電過程では、化1に示すように、 $LiMO_2$ から y なる量の Li が脱ドーブし、炭素材料Cに y なる量の Li がドーブされる。

【0012】 しかし、この後の放電過程では、化2に示すように、炭素材料Cにドーブされた Li のうち z なる量の Li のみが脱ドーブされ、 $y-z$ なる量の Li が炭素材料Cに残存する。そして次からの充放電過程では、 z なる量の Li のみが電池反応に関与し、結果的に $LiMO_2$ から供給された $y-z$ なる量の Li は無駄になってしまう。

【0013】 このように、これまでの方法で作製された電池では、この電池反応に関与しない不可逆容量のため、正極活物質の利用効率が低く、正極活物質使用量に見合うだけの電池容量が得られない。このため、電池設

計に際して、あらかじめこの不可逆容量を見越した正極活物質量を設定する必要があり、材料コストがかかる等の問題がある。

【0014】 そこで、本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、正極活物質の利用効率が高く、正極活物質の使用量に見合った電池容量が得られる非水電解液二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

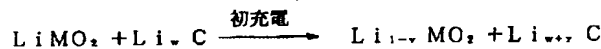
【0015】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために、本発明の非水電解液二次電池は、リチウムのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料を負極活物質として作製された負極と、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として作製された正極を、セパレータを介して対向さ

せ、この状態で電池缶に収納した後、該電池缶内に電解液を注入して電池を組み立てるに際し、負極の作製工程で、炭素材料に、ドープしても脱ドープされない不可逆容量相当分のリチウムを予めドープしておくことを特徴とするものである。

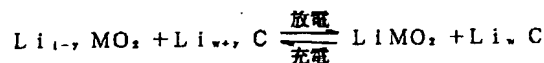
【0016】ここで、炭素材料におけるリチウムの不可逆容量とは、当該炭素材料よりなる負極とリチウム遷移金属複合酸化物よりなる正極で電池を組んだ場合に、初充電過程で、正極からのリチウムの脱ドープを伴って負極にドープされたリチウムのうち、その後の放電過程で負極から脱ドープされず、そのまま負極に残存するリチウムの容量である。

【0017】この不可逆容量相当分のリチウムが予備ドープされた負極を電池組して作製された電池では、既に負極が不可逆容量相当分のリチウムを有していることから、初充電過程で、正極から脱ドープし、負極にドープ*



【0021】

※ ※ 【化5】



【0022】化3に示すように、負極の炭素材料Cには、予め不可逆容量相当分wのLiを予備ドープしておく。

【0023】このようにLiを予備ドープした負極を電池組して作製された電池に、初充電を行うと、化4に示すように、正極のLiMO₂からyなる量のLiが脱ドープし、炭素材料Cにさらにyなる量のLiがドープされる。その結果、炭素材料Cのリチウム総ドープ量は、w+yになる。

【0024】その後、放電を行うと、化5に示すように、炭素材料Cの不可逆容量は既に予備ドープ過程でドープされたwなる量のLiによって消費されているので、さらにこの不可逆容量を埋めるのにLiが消費されることはなく、上記初充電過程でのドープ量yに相当するLiは全て炭素材料Cから脱ドープされる。

【0025】そして次からの充放電過程でも、この初充電過程でのドープ量yに相当するLiが全て電池反応に関与できる。すなわち、LiMO₂から脱ドープしたLiが、有効利用されることになる。

【0026】

【作用】電池は、炭素材料を負極活物質として負極を作製し、一方リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として正極を作製し、これら負極、正極を電池組することで製造される。

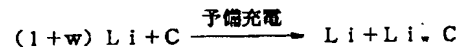
【0027】本発明では、このように電池を製造するに際して、上記負極の炭素材料に、電池組する前に予め、不可逆容量相当分のリチウムをドープしておく。不可逆容量相当分のリチウムが予備ドープされた負極を電池組

* されたリチウムが、さらに不可逆容量を埋めるのに消費されてしまうといったことがない。あるいはあっても無視できる程度である。したがって、この初充電でドープされたリチウムは、この後の放電過程で略全てが負極から脱ドープされ、さらにこの次の充放電過程においても電池反応に関与できる。したがって、正極活物質の使用量に見合った電池容量が得られることになる。

【0018】以上の効果を、化3～化5の電池反応式を用いて説明すると、

【0019】

【化3】



【0020】

【化4】

して作製された電池では、既に負極が不可逆容量相当分のリチウムを有していることから、初充電過程で、正極から脱ドープし、負極にドープされたリチウムが、さらに不可逆容量を埋めるのに消費されてしまうといったことがない。したがって、この初充電でドープされたリチウムは、この後の放電過程で略全てが負極から脱ドープされ、さらに次の充放電過程においても電池反応に関与できる。したがって、正極活物質の使用量に見合った電池容量が得られる。これにより、正極活物質の利用効率の向上を図ることができる。

【0028】

【実施例】炭素材料を負極活物質とし、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とする非水電解液二次電池は、以下のようにして製造される。

【0029】まず、負極は、粉末状の炭素材料をバインダーとともに溶媒に分散させて負極合剤塗料を調製し、これを負極集電体に塗布することで作製する。そして、正極は、やはり粉末状のリチウム遷移金属複合酸化物を導電剤、バインダーとともに溶剤に分散させて正極合剤塗料を調製し、これを正極集電体に塗布することで作製する。そして、このようにして作製された負極、正極を電池組する。

【0030】電池を組み立てるには、この負極、正極をセパレータを介して対向させ、この状態で電池缶に収納する。そして、上記電池缶内に電解液を注入した後、電池蓋で密閉する。

【0031】なお、炭素材料におけるリチウムの不可逆容量は、例えば、以下のようにして測定できる。すなわ

ち、リチウムがドーブされていない当該炭素材料よりなる負極を電池組して予備実験用の電池を作製し、この電池について初充電を行って初充電容量 Q_T を測定する。その後放電を行って放電容量 Q_R を測定する。この初充電容量 Q_T から放電容量 Q_R を差し引いた値、 $Q_T - Q_R = Q_i$ が炭素材料におけるリチウム不可逆容量に相当する。

【0032】また、炭素材料へのリチウムの予備ドーブは、炭素材料を負極活物質として負極を作製した後、この負極に、リチウム電極を対極に用いて電解液中で充電することで行うことができる。

【0033】なお、以上の製造方法において、負極活物質として用いる炭素材料、正極活物質として用いるリチウム遷移金属複合酸化物は、通常、この種の非水電解液二次電池の製造に際して用いられているものがいずれも使用可能である。

【0034】炭素材料としては、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し、炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭、黒鉛等が挙げられる。

【0035】一方、正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ （但し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0 < y < 1$ ）などの複合酸化物が挙げられる。上記複合酸化物は、例えばリチウム、コバルト、ニッケルの炭酸塩を出発原料とし、これら炭酸塩を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより得られる。なお、出発原料は炭酸塩に限定されず、水酸化物、酸化物からも同様に合成可能である。また、正極活物質としては、 $Li_yMn_2O_4$ （ $0.05 \leq y \leq 2$ ）、 Li_xMnO_2 （ $0.05 \leq x \leq 1$ ）も使用可能である。

【0036】電解液としては、例えば、リチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解させてなる非水電解液が用いられる。

【0037】有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、 γ -ブチラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、スルホラン、アセトニトリル、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用可能である。

【0038】電解質としては、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li 等が使用可能である。

【0039】以下、本発明の具体的な実施例を実験結果

に基づいて説明する。

【0040】実施例1

本実施例で作製した非水電解液二次電池の構成を図1に示す。本実施例ではこのような構成の非水電解液二次電池を以下のようにして作成した。

【0041】まず、正極2は次のようにして作製した。

【0042】炭酸リチウムと炭酸コバルトを、 Li/Co （モル比）=1となるように混合し、空气中、温度 900°C で5時間焼成して正極活物質（ $LiCoO_2$ ）を合成した。

【0043】この正極活物質についてX線回折測定を行った結果、JCPDSカードの $LiCoO_2$ と良く一致していた。

【0044】このようにして得られた $LiCoO_2$ 粉末95重量%、炭酸リチウム5重量%を混合し、この混合物91重量%に、さらに導電材としてグラファイト6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%を混合して正極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとした。

【0045】そして、この正極合剤スラリーを、正極集電体となる帯状のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後ローラプレス機で圧縮成形することで正極2を作製した。

【0046】負極1は次のようにして作製した。

【0047】出発原料に石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10~20%導入し（いわゆる酸素架橋）した後、不活性ガス中、温度 1000°C で焼成してガラス状炭素に近い性質の難黒鉛化炭素材料を得た。

【0048】この炭素材料についてX線回折測定を行った結果、（002）面の面間隔は3.76、真比重は1.58であった。

【0049】この炭素材料90重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量%を混合して負極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンに分散して負極合剤スラリーとした。

【0050】この負極合剤スラリーを負極集電体となる帯状銅箔の両面に塗布し、乾燥後ローラプレス機で圧縮成形することで負極1を作製した。

【0051】このようにして作製された負極に、リチウム電極を対極に用いて電解液中で、予備充電を行い、炭素材料1g当たり110mAhのリチウムをドーブした。なお、このドーブ量は、負極を予備充電せずに電池組して作製した電池に充放電を行い、そのとき測定された初充電容量から放電容量を差し引くことで求めた不可逆容量相当分である。初充電容量は500mAh/g-炭素材料、放電容量は390mAh/g-炭素材料であった。

【0052】以上のようにして作製された帯状正極2、帯状負極1を、セパレータ3となる厚さ $25\mu\text{m}$ の微孔性ポリプロピレンフィルムを介して積層し、渦巻型に多

数回巻回することで渦巻き型電極を作製した。

【0053】そして、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁板4を挿入した後、上記渦巻き型電極を収納した。そして、負極の集電をとるためにニッケル製の負極リード9の一端を負極1に圧着し、他端を電池缶5に溶接した。一方、正極の集電をとるためにアルミニウム製の正極リード10の一端を正極2に取り付け、他端を電池内圧に応じて電流を遮断する防爆弁8が取り付けられた電池蓋7に溶接した。

【0054】次に、この電池缶5の中にプロピレンカーボネート50容量%とジエチルカーボネート50容量%の混合溶媒に LiPF_6 を 1mol/l なる濃度で溶解させてなる電解液を注入した。そして、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット6を介して電池缶5をかきめることで電池蓋7を固定し、直径14mm、高さ50mmの円筒型電池を作製した。

【0055】以上のようにして作製した電池について充放電を行った。その結果、初充電過程では 390mAh/g 炭素材料の電気容量を充電することにより電池が満充電となり、この後の放電過程では 385mAh/g 炭素材料の放電容量が得られた。このデータから、上記電池の初充放電効率〔(放電量)/(充電量)〕は98.7%と算出された。

【0056】比較例1

負極に予備充電を行わないこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0057】そして、作製した電池について充放電を行った。その結果、初充電過程では 500mAh/g 炭素材料の電気容量を充電しないと電池が満充電とならず、この充電容量に対してこの後の放電過程では 385mAh/g 炭素材料の放電容量しか得られなかった。このデータから、上記電池の初充放電効率〔(放電量)/(充電量)〕は $385/500=0.770$ 、すなわち77.0%と算出された。

【0058】以上、実施例1、比較例1の結果を比較すると、負極に予備充電を行った実施例1の電池の初充放電効率が98.7%であるのに対して、予備充電を行わない比較例1の電池の初充放電効率は77.0%と低い。このことから、難黒鉛化炭素材料よりなる負極に、電池組み立て前にリチウムを予備ドープしておくことは、電池の初充放電効率の向上を図る上で有効であることがわかる。

【0059】実施例2

負極活物質としてフルフリルアルコール樹脂焼成体を用い、電池組み立て前に負極に炭素材料1g当たり100mAhのリチウムを予備ドープしておくこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作成した。なお、このドープ量は、実施例1の場合と同様、負極を予備充電せずに電池組して作製した電池に充放電を行い、そのとき測定された初充電容量から放電容量を差し引く

ことで求めた不可逆容量相当分である。初充電容量は 450mAh/g 炭素材料、放電容量は 350mAh/g 炭素材料であった。

【0060】そして、作製した電池について、充放電を行った。その結果、初充電過程では、 350mAh/g 炭素材料の電気容量を充電することにより電池が満充電となり、この後の放電過程では、 349mAh/g 炭素材料の放電容量を得ることができる。このデータから、上記電池の初充放電効率〔(放電量)/(充電量)〕は99.7%と算出された。

【0061】比較例2

負極に予備充電を行わないこと以外は実施例2と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0062】そして、作製した電池について、充放電を行った。その結果、初充電過程では、 450mAh/g 炭素材料の電気容量を充電しないと電池が満充電とならず、この充電容量に対して、この後の放電過程では 350mAh/g 炭素材料の放電容量しか得られない。このデータから、上記電池の初充放電効率〔(放電量)/(充電量)〕は $350/450=0.778$ 、すなわち77.8%と算出された。

【0063】以上、実施例2、比較例2の結果を比較すると、負極に予備充電を行った実施例2の電池の初充放電効率が99.7%であるのに対して、予備充電を行わない比較例2の電池の初充放電効率は77.8%と低い。このことから、フルフリルアルコール樹脂焼成体を負極活物質として用いる場合においても、電池組み立て前に、負極にリチウムを予備ドープしておくことは、電池の初充放電効率の向上を図る上で有効であることがわかる。

【0064】実施例3

負極活物質としてコークス類を用い、電池組み立て前に負極に炭素材料1g当たり65mAhのリチウムを予備ドープしておくこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作成した。なお、このドープ量は、実施例1の場合と同様、負極を予備充電せずに電池組して作製した電池に充放電を行い、そのとき測定された初充電容量から放電容量を差し引くことで求めた不可逆容量相当量である。初充電容量は 350mAh/g 炭素材料、放電容量は 285mAh/g 炭素材料であった。

【0065】そして、作成した電池について、充放電を行った。その結果、初充電過程では、 285mAh/g 炭素材料の電気容量を充電することにより電池が満充電となり、この後の放電過程では、 284mAh/g 炭素材料の放電容量を得ることができる。このデータから、上記電池の初充放電効率〔(放電量)/(充電量)〕は99.6%と算出された。

【0066】比較例3

負極に予備充電を行わないこと以外は実施例3と同様にして非水電解液二次電池を作成した。

【0067】そして、作製した電池について、充放電を行った。その結果、初充電過程では、 350mAh/g —炭素材料の電気容量を充電しないと電池が満充電とならず、この充電容量に対して、この後の放電過程では 285mAh/g —炭素材料の放電容量しか得られない。このデータから、上記電池の初充放電効率〔(放電量) / (充電量)〕は $285/350=0.814$ 、すなわち 81.4% と算出された。

【0068】以上、実施例3、比較例3の結果を比較すると、負極に予備充電を行った実施例3の電池の初充放電効率が 99.6% であるのに対して、予備充電を行わない比較例3の電池の初充放電効率は 81.4% と低い。このことから、コークス類を負極活物質として用いる場合においても、電池組み立て前に、負極にリチウムを予備ドーピングしておくことは、電池の初充放電効率の向上を図る上で有効であることがわかる。

【0069】実施例4

負極活物質として黒鉛材料を用い、負極に対して、電池組み立て前に炭素材料 1g 当たり 62mAh のリチウムを予備ドーピングすること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作成した。なお、このドーピング量は、実施例1の場合と同様、負極に予備充電を行わず電池組して作製した電池に充放電を行い、そのとき測定された初充電容量から放電容量を差し引くことで求めた不可逆容量相当量である。初充電容量は 294mAh/g —炭素材料、放電容量は 232mAh/g —炭素材料であった。

【0070】そして、作成した電池について、充放電を行った。その結果、初充電過程では、 232mAh/g —炭素材料の電気容量を充電することにより電池が満充電となり、この後の放電過程では、 230mAh/g —炭素材料の放電容量を得ることができる。このデータから、上記電池の初充放電効率〔(放電量) / (充電量)〕は 99.1% と算出された。

【0071】比較例4

負極に予備充電を行わないこと以外は実施例4と同様にして非水電解液二次電池を作成した。

【0072】作成した電池について、充放電を行ったところ、初充電過程では、 294mAh/g —炭素材料の電気容量を充電しないと電池が満充電とならず、この充電容量に対して、この後の放電過程では 232mAh/g —炭素材料の放電容量しか得られない。このデータから、上記電池の初充放電効率〔(放電量) / (充電

量)〕は $232/294=0.789$ 、すなわち 78.9% である。

【0073】以上、実施例4、比較例4の結果を比較すると、負極に予備充電を行った実施例4の電池は初充放電効率が 99.11% であるのに対して、予備充電を行わない比較例4の電池は初充放電効率が 78.9% と低い。このことから、黒鉛材料を負極活物質として用いる場合においても、電池組み立て前に、負極にリチウムを予備ドーピングしておくことは、電池の初充放電効率の向上を図る上で有効であることがわかる。

【0074】なお、以上の実施例では、電極として渦巻き型電極を用いる場合を例にしているが、他の電極形状、例えば平面積層型の電極を用いた場合にも本発明が同様の効果を発揮することは言うまでもない。

【0075】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の非水電解液二次電池の製造方法では、リチウムのドーピング・脱ドーピングが可能な炭素材料を負極活物質として負極を作製し、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として正極を作製し、これら負極、正極を電池組して電池を製造するに際して、電池組する前に予め負極に不可逆容量相当分のリチウムをドーピングしておくので、完成した電池において初充電過程で、正極からのリチウムの脱ドーピングを伴って負極にドーピングされたリチウムがさらに不可逆容量を埋めるのに消費されることがない。したがって、正極活物質が効率良く利用され、正極活物質の使用量に見合った電池容量を発揮する非水電解液二次電池が製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の一例を示す展開図である。

【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 絶縁板
- 5 電池缶
- 6 封口ガスケット
- 7 電池蓋
- 8 防爆弁
- 9 負極リード
- 10 正極リード

【図1】

